日本国特許庁(Jb)

回体幣出願公開

平4-88056 公開特許公報(A)

用 平成 4年(1992)3月19日		未請求 請求項の数 7 (全 25 頁)
多公開		未讚求
庁内整理番号	9167—4 J 7148—4 F 6122—4 F	6917-4〕 審査群求
識別配号	LQM	MRS
®Int. Cl. ⁵		C 08 K 5/3477 C 08 F 299/02

新規な硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物並びにこれを用い の部里の名称

た複合材料および積層体

颐 平2(1990)7月31日 顷 平2-201205 80 IF 中

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株 式会社内 柳 滭 8

大阪府大阪市北区 盒岛浜 1 丁目 2 番 6 号 旭化成工築株式会社 弁理士 野崎 鉄也 \prec \prec 阻阻 ## ## ## ##

ながな硬化柱ポリフェニレンエーテル街路組成 物並びにこれを用いた複合材料および角層体

1. 発明の名称

名以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂 1) (a) 下記一般式 (I)から実質的に構成される 硬化性ポリフェニレンエーテル短路であって、次 式で定倒されるアルケニル型および/またはアル キニル基の平均置換率が 0.1モル%以上 100モル 2. 特許節米の範囲

中心包包数得一

· × 100(x) アルケニル基及び/又は アルキニル基の全モル数

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび/また フェニル袋の全モル数 はトリアリルシアヌレート

・とを会有する樹脂組成物であり、 (a)と(b) との 和を基準として (a)成分が98~40重置%、 (b)成

分が2~60壁畳%である硬化佐ボリフェニレン エーテル供服組成物。

(式中、Mは1~6の整数であり、J'は一般式 (1) Q'-+ C'-H) CH₂ R₁ -(0) (ここで、R₁ , R₂ , R₃ およびR₄ は各々徴 立に水素原子、 **一数以(目)**

CH2 R

(=) -+ CH2 + C-C ((国)式中1は5~20の監数、R3, R6, お よびRp は各々独立に水素原子またはメチル悬) で喪わされるアルケニル基、または一般式(IV)

-+ CH2 1 CEC-RB

-521 -

((IV) 式中Kは5~20の監数、Rg は水素原子 またはメチル基またはエチル基である〉で喪わさ れるアルキニル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくと も1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_d$ はB-でも異なっていてもよい。)

特別平 4-88026(2)

好聞とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテ **ル殻脂粕皮物とから成る硬化ポリフェニレンエー テル樹脂粧成物であり、玻硬化ポリフェニワン** エーテル樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラ @2,6-ジメチルフェノール、@2.4-ジメチルフェ ノール、@2,4,6-トリメチルフェノール、および **のトリアリルイソシアヌレートおよび/またはト** リアリルシアヌレートが熱分解性生成物として生 成し、かつこれの①~⑤のパーク酒散社が次の不

フィーによる分析で、①2 - メチルフェノール、

鎖であり、mが1のときQ' は水素原子を表わし、 で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル mが2~6のときひ、は~分子中に2~6個のフ ェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基の する2~6官能性フェノール化合物の残益のおよ ニル掛で置換されたQを表わし、Q′と粘合した 2~6のポリフェニレンエーテル鎖は同じでも異 オルト位およびパラ位に取合不活性な配換基を有 びノまたは、アルケニル基およびノまたはアルキ

2) 硬化性ポリフェニレンエーテル値数のアルケニ ル基および/またはアルキニル盐の平均配換率が 0.5 モル%以上50モル%以下である請求項1記載 の硬化性ポリフェニレンエーテル街路組成物。 なっていてもよい。)

(2)

(1) + (2) + (3) + (4)100 \$ 40 0.05≦ -

(ここで(1), (2), (3), (4)および (5) はそれぞれ熱分解成分③、②、③、④およ びのに信因する熱分解ガスクロマトグラムのピー

3) クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル

-- CH2 + C=C

かつ破骸化ポリフェニレンユーテル樹脂組成物を クロロホルムにより23℃で12時間処理したときの クロロホルム抽出帯から決定されるクロロホルム **抽出性ポリフェニレンエーテル数階組成物の銀が**

ク面積を表わす。)

Ê

((目)式中f は5~20の勉数、Rg. Re. お よびRプは各々独立に水素原子またはメチル塾) で表わされるアルケニル基、または一般式(IP)

-+ CH2 1 C=C-RB

間観段物が次の一般式(Ⅱ)で装わされる単位お

よび、トリアリルイソシアスレートおよび/また はトリアリルアヌレートを含むことを特徴とする

優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

数硬化ポリフェニレンエーテル倒脂組成物を基準 として0.01度産%以上5座最%以下であり、かつ 数クロロボルム協出処がリフェニアンエーテル数 ((IV)式中Kは5~20の監数、Rg は水類原子 またはメチル母またはエチル塾である)で娶わさ れるアルギニル基であり、 $R_1 \sim R_d$ の少なくと も1つは水素以外であり、かつR $_1\sim$ R $_4$ は $\overline{\mathrm{M}}$ -でも異なっていてもよい。)

4) 硬化性ポリフェニレンエーテル耐悶粗成物と垫 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)下配 材とから成る硬化性複合材料であって、該硬化性 一般式(I)から実質的に構成される硬化性ポリ フェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義さ

CH, R

(1)

(ここで、 R_1 . R_2 . R_3 および R_1 は各々独 立に水素原子、

co

一段以(日)

れるアルケニル基および/またはアルキニル苺の 平均数数体が 0.1モル%以上 100モル%以下であ る破化柱ボリフェニレンエーテル傾隔と

片心四数器!

アルケニル基及び/又は アルキニル基の全モル数

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび/また (a) と(b) との和を翌年として (a)成分が98~40 **虹鼠%、 (b)成分が2~60駆団%であることを特** はトリアリルシアヌレートとを合有しており、 フェニル型の全モル数 做とする硬化性複合材料。

[式中、mは1~6の監数であり、J'は一般式 Q-+7, -H)

(ここで、 R_1 . R_2 . R_3 および R_4 は各々独 立に水粒原子、アルケニル製またはアルキニル巻

ラフィーによる分析で、O2 - メチルフェノール、 ホルム袖出私ポリフェニレンエーテル敏略的政 ノール、@2,4,6-トリメチルフェノール、および **あトリアリルイソシアヌレートおよび/またはト** 物とから成っており、かつ魁分解ガスクロマトグ ②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェ し、かつこれら①~⑤のビーク四番比が次の不等 非幼出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロ リアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成

100 \$ 40

(ここで(1), (2), (3), (4)および かつ飯優化複合材料をクロロホルムにより23でで (5) 日元九七九點分解成分旬,②,⑤,④およ びのには因する熱分解ガスクロマトグラムのピー ク面積を表わす。)

であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外 であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は周一でも異なっていて

鎖であり、IIが1のときQ,は水漿原子を養わし、 ェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基の オルト位およびパラ位に取合不活性な囮換基を有 で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル **mが2~6のときQ' はー分子中に2~6個のフ** する2~6官僚性フェノール化合物の残裂のおよ び/または、アルクニル塩および/またはアルキ ニル袋で配換されたQを表わし、Q′と結合した 2~6のポリフェニレンエーテル償は同じでも異 なっていてもよい。)

ル揺むよび/またはアルキニル基の平均置換率が 0.5 モル%以上50モル%以下である請求項4記載 5) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアルケニ の硬化性被合材料。

フェニレンエーテル樹脂粗成物がクロロホルム 3) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂粗成物と基 材とから成る硬化複合材料であって、核酸化ポリ

たはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴と ム抽出性ポリフェニレンエーテル朝昭組成物の最 が敬硬化ポリフェニレンエーテル樹脂粗成物を基 年として0.01国最%以上5位因%以下であり、か **つ気クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル 樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位** および、トリアリルイソシアヌレートおよび/ま 12時間処理することによって得られるクロロホル する硬化複合材料。

(ここで、 R_1 , R_2 , R_3 および R_4 は各々独 立に水敷原子、アルケニル基またはアルキニル基 であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外 であり、かつ $R_1 \sim R_1$ は周一でも異なっていて もよい。)

1) 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂植成物と基材 とが複合された硬化複合材料と金属箱とから成る

リメチルフェノール、およびのトリアリルイソシ 歯瘤体であって、鼓硬化ポリフェニレンエーテル 樹脂組成物がクロロホルム非抽出性ポリフェニレ フンエーテル値脂組成物とから成っており、かつ ノール、@2,4-シメチルフェノール、@2,4,6-ト ンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニ **①2 - メチルフェノール、②2,6-シメチルフェ** アヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレー トが熱分解生成物として生成し、かつこれの①~ 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、

100 ≤ 40

(5) はそれぞれ熱分解成分①, ②, ③, ④およ (ここで (1), (2), (3), (4) および げ倒に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー ク面餡を扱わす。)

- 11

(産業上の利用分野) 3. 発明の詳熱な説明

優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。 合材料、並びに茲硬化数合材料と金属箔とから成 本発明は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂 田成物、および該付間組成物を硬化して得られる 及び核硬化性複合材料を硬化して得られる硬化粒 さらに本発明は、数硬化性ポリフェニレンエーテ ル樹脂組成物と基材とから成る硬化性複合材料、 る徴脳体に関する。

(株米の校施)

もより優れた耐熱性、寸弦安定性、電気特性が受 の熱硬化性樹脂を基材とした網路り積層板が用い 有するものの、斑気特性、特に高限波線域での既 近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の 分野における実装方法の小型化、高密度化への招 向は落しいものがあり、それに伴って材料の面で 状されつつある。例えばプリント配替基板として は、株米からフェノール威略やエポキシ樹脂など られてきた。これらは各種の性能をバランスよく

⑥のピーク値観比が次の不等式を踏たし、

成物が次の一般式(11)で表わされる単位および、

トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリ アリルシアヌレートを含むことを特徴とする樹園

かつ核樹瘤体とクロロホルムにより33℃で12時間 **函要することによって待られるクロロホルム抽出** 性ポリフェニレンエーテル街路組成物の量が装御 **化ポリフェニクンエーテル劇館組成物を堪様とし** て 0.01 頃 園 % 以上 5 頃 祖 % 以下であり、かつ 核ク ロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル値磁角

(ここで、 R_1 , R_2 , R_3 および R_4 は各々独 であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水路以外 立に水素原子、アルケニル基またはアルキニル藝 であり、かつR₁~R₄ は周一でも異なっていて もよい。)

脂特性が懸いという欠点を持っている。この周囲 テルが近年住目をあび開張り啓開版への応用が試 を解決する新しい材料としてポリフェニレンエー

レンエーテル本来の函熱性では決して十分とは官 ポリフェニレンエーテルは類核的特性と電気的 特性に優れたエンジニアリングプラスチックであ り、意想性も比較的高い。しかしながらプリント **墓仮材料として利用しようとした場合、低めて 高いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニ** えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは 200℃ 以上の英語に帰されると数形をだこし、破骸的強 **段の巻しい低下む、설脂表面に回路用かした形成** された煩治の刺離を引き起こす。またポリフュニ レンエーテルは、散、アルカリ、熱水に対しては 強い抵抗性を有するものの芳香族数化水素化合物 やハロゲン函数数化水蒸化合物に対する抵抗性が 価めて殴く、これらの斑碎に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐燃性と耐燥品性を 改巻する方法の一つとして、ポリフェニレンエー

6

示している。しかしながら、これらの単数型合で ポリマーを空気中に故留すると、2.3強固で既 は2.6-ジアリルフェノールの風合体をJournal of Polymer Science 路,第49辔, 267页(1961)に隔 は低分子回体のみつが切られず、しかも供られた Kurianらは、優化性のポリフェニレンエーテル として、2・アリル・6・メチルフュノールまた **先して使用不能となる。**

米国特許第3281393 母および両3422062 母には、 ルフェノールまたは2,6-ジアリルフェノールとの 共型合体が間示されている。この共駐合体は、分 子母は高いものの宿儺間度が硬化温度よりも高い **ため乾成形を行うことは不回続である。かかる成** 2.6-シメチルフェノールと2・アリル・6・メチ 形性の改良方法として米国特許第3425062 母にお いては多国の山町氏の虫田が試みられているが、

性を持つことを見い出した(特爾関62 - 224146項 四62-224147号、同62-269459号、周62-269460 て行られる優化体は光熱療政化水液部媒やハロ らは先にプロパルギル基あるいはアリル基で留換 されたポリフェニレンエーテル、ならびに三重枯 合あるいは二個結合を含むポリフェニレンエーテ **ルを発用し、これらが優化可能であること、そし** ゲン国数技化水繁部祭に不留であり優れた駅配特 月、同63-271983母を倉照〉。

にはなお耐吸品性の改善が不十分であるという間 が生じるため、プリント基板材料として使用する しかしながらこれらの優化体は、トリクロロエチ レンで煮粥すると不協ではあるものの膨れや反り

(発明が解決しようとする疑題)

性及び荒れ特性のより一國改善された新規な硬化 エーテルの優れた終団特性を保持しつつ、耐楽品 ボリフェニレンエーテル整隘艦成物を設供しよう 本籍明は以上の母曹に属みて、ポリフェニレン

これはポリフェニレンエーテルの優れた終始特性 (低額铝等、低原鉛圧接)を扱うだけでなく、剤 乾燥、斑斑暗粒の低下にもつながる。またこの疑 化体の引強り強度は、策倍関7に示されるように 28kg/ddと極めて低い値であり、実用に耐えうる ものとは含い難い。

ルの芳香環に結合するため、硬化後は可焼性に不 一方米因特許第4834742 号には、ピニル基固数 ポリフェニレンエーテルが関示されている。これ は、2,6-ジメチルフェノールの重合体を用いて核 はフェニル類の 3,5位にピニル基を導入する方法 によって仰られるものである。 すなわち、このよ **うにして導入されたビニル基は図曲性の飲熬値や** またこのポリマーは祭儀反応性が低く、祭儀に 壁合体のメチル塩をピニル巣に変換するか、また エーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテ 足し、極めて脂い材料となって実用に耐えない。 300 で以上の真饂を必要とするという欠点を持っ 以上のような問題点を解決するため、本発明者

16

材料として好適な材料を得るべく鋭意検討を重ね た結果、本発用に到った。本発明は次に述べる5 本発明者らは上述のような課題を解決し、積圏 【環題を解決するための手段】 **しの託邑より結成される。**

(a) 下配一般式(I)から実質的に解成される曖 化性ポリフェニレンエーテル供配であって、次式 で定義されるアルケニル器および/またはアルキ 二ル製の平均配数等が 0.1モル%以上 100モル %以下である硬化性ポリフェニレンエーテル街館 すなわち本発明の第1は、

中心回使第一

フェニル基の全モル散 アルケニル甚及び/又は アルキニル塾の全モル数

和を基準として (a)成分が98~40重量%、 (b)成 (b) トリアリルイソシアヌレートおよび/または とを含有する樹脂組成物であり、 (B)と(b) との トリアリルシアヌレート

- 18 -

- 17

とするものである。

分が2~60価優%である硬化性ポリフェニレン エーテル樹脂組成物を提供する。

特闘과 4-88026(6)

げ/または、アルケニル聲および/またはアルキ ニル母で置換されたQを表わし、Q′と結合した 2つのポリフェニレンエーテル貸は向じでも異な

っていてもよい。)

î (式中、Mは1~6の魅数であり、J'は一般式 Q'-+ J'-H)

ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る

阪砂化ポリフェーレンエーテル製版組成物は熱分

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、

解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2~

@2.1-ジメチルフェノール、@2.4,6-トリメチル

メチルフュノール、②2.6-ジメチルフェノール、

トおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分

降生成物として生成し、かつこれら◎~◎のパー

ク面積比が次の不容式を踏たし、

フェノール、およびのトリアリルイソシアヌレー

本発明の第2は、クロロホルム非抽出性ポリ フェニレンエーテル低層とクロロホルム加出性

> 立に水素原子、前記のアルケニル基またはアルキ 聚以外であり、かつ $\mathsf{R}_1 \sim \mathsf{R}_4$ は Id ーでも異なっ (ここで、 R_1 , R_2 . R_3 および R_4 は各々独 ニル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水 ていてもよい。)

質であり、mが1のときQ′ は水素原子を養わし、 で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル ェノール性水酸基を持ち、フェノール性水酸基の **mが2~6のとき() はー分子中に2~6個のフ** オルト位およびパラ位に異合不活性な囮換基を有 する2~6官能性フェノール化合物の残基のおよ 20

19 1

100 ≤ 40

(1) + (2) + (3) + (4)

0.05≤

(2)

て、次式で定義されるアルケニル基および/また される硬化性ポリフェニレンエーテル低脂であっ はアルキニル塾の平均関数率が 0.1モル%以上 100 モル%以下である硬化性ポリフェニレンエー

中位四数数量

アルを配さ

アルケニル基及び/又は アルキニル基の全モル数

(b) トリアリルイソシアヌレートおよび/また (a) と(b) の和を基準として (a)成分が98~40<u>函</u> **聞%、 (b)成分が2~60塩畳%であることを特徴** はトリアリルシアヌレートとを含有しており、 とする硬化性複合材料を提供する。 フェニル型の全モル数

テル世階的反称とから成っており、かつ熱分解 本発明の第4は、硬化性ポリフェニレンエーテ ル樹脂和成物と基材とから成る硬化複合材料で あって、核酸化ポリフェニレンエーテル樹脂粕成 もがクロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテ **ル敷脂とクロロホルム抽出性ポリフュニレンエー**

(ここで(1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分田,②,③,④およ び倒に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー ク面積を表わす。)

かつ核硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を 数クロロホルム袖出性 ポリフェニレンエーテル樹 クロロホルムにより23℃で12時間処理したときの クロロボルム被出寄から役所されるクロロボルム **街出板ポリフェニアンユーデル過船部成物の倒が** 核硬化ポリフェニレンエーテル側脂粕成物を基準 として0.01重量%以上5単量%以下であり、かつ 貯組成物が前配一般式(11)で扱わされる単位お よび、トリアリルイソシアヌレートおよび/また る硬化ポリフェニレンエーテル耐磨組成物を提供 はトリアリルシアヌレートを含むことを特徴とす

めって、慈硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組 成物が、 (a)前記一数式 (I) から東質的に構成 本発明の第3は、硬化性ポリフェニレンエーテ **小街間組成物と掛材とから成る硬化性複合材料で**

トおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分 暦生成智よした年成し、かしにちの⊕~⑮のパー

ク回程比が次の不容式を潜たし、

100 ≤ 40

(5) 出毛れぞれ熱分解成分団,②、③,④およ 12時間処理することによって得られるクロロホル ム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の畳 が数優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基 (ここで(1), (2), (3), (4) および ひのに足囚する熱分解ガスクロマトグラムのピー かつ駄硬化複合材料をクロロホルムにより23℃で ク回報を扱わす。)

學として0.01型億%以上5組畳%以下であり、か

(ここで(1), (2), (3), (4) および かつ数数函体とクロロホルムにより23℃で12時間 (5)はそれぞれ熱分解成分①、②、②、③のむよ けのに応因する熱分解ガスクロマトグラムのピー

(1) + (2) + (3) + (4)

0.055 -

100 45 40

アルケニル類及び/又は アルキニル類の全モル数

凶弾することによって仰られるクロロホルム勧出

ク西袖を扱わす。)

性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が核硬 化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準とし て 0.01個個%以上5個個%以下であり、かつ談グ

mが2以上のとさは、Q' はQおよび/または前 で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル 配一般式(Ⅱ)のアルケニル基および/または前 記一般式(IV)のアルキニル基で置換されたQを 表わし、Qは一分子中に2~6個のフェノール性 フェニル島の全モル数 Q'-+ J' -H)

> ロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂和 成物が前配一般式(Ⅱ)で表わされる単位および トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリ

アリルシアヌレートを含むことを特徴とする積圏

以上の5つの気思について以下に終しへ以后す

心餅脂組成物が次の一般式(Ⅱ)で表わされる単 かし数クロロホルム抽出性ポソフェニレンエーテ 位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/ またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴 **体闘** 4-88026(1) とする硬化複合材料を提供する。 複数に本発用の部5は、嵌代性ポリフェニレン ユーテル樹脂組成物と器材とが複合された硬化複 合材料と金属倍とから成る樹園体であって、ីី 酸 化ポリフュニレンエーテル質励組成物がクロロホ ルム非抽出性ポリフュニレンエーテル樹脂とクロ ロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成 物とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグ @2,6-ジメチルフェノール、@2,4-ジメチルフェ ノール、@2,4,6-トリメチルフェノール、および **のトリアリルインシアヌレートおよび/またはト** リアリルシアヌレートが熱分解生成物として生成 し、かしにれの⑤~⑥のパーク函数式が欠の不効 ラフィーによる分析で①2- メチルフェノール、

テル樹脂組成物の (a)成分として用いられる硬化 ニル螯および/またはアルキニル殻の平均酸数率 性ポリフェニレンエーテル耐断とは、下配一般式 (I)から実質的に撥成されるアルケニル基およ びノまたはアルキニル基で躍換されたポリフェニ レンエーテルであって、次式で定義されるアルケ 本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエー が0.1 モル%以上 100モル%以下のものを指す。 中心回数第一

× 100(X) 式中mは1~6の階数、J、は前記一般式(1) 鎮であり、mが1のときQ′ は水素原子を装わし、

水酸基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位お よびパラ位に堕合不活性な間換基を有する各官能 性フェノール化合物の残基を扱わし、各ポリフェ コレンエーテル値は向じでも異なってもよい。

特別平 4-88026(8)

ヘプチニル、オクチニル、ドデシニル等が挙げら アルケニル型(m)の具体的な例としては、ヘ プテニル、オクテニル、デセニル、ドデセニル母 れる。Qの代表的な例としては、次の4種の一般 またアルキニル基(IV)の具体的な例としては、 が挙げられる。

式で表わされる化合物群が挙げられる。

(N · C)

(P- A)

- 28 -

27

し、pは0~4、9は2~6の整数を表わす。) 数故化水素残棄およびそれらの固換誘導体、芳香 族敗化水療残基およびそれらの閻挽誘勢体、アラ **ルキル基およびそれらの国換緊導体を喪わし、 2** は觀察、殿質、スルホニル塾、カルポニル基を表 LX , $\mathsf{A_2}$ LZ の結合位置はすべて フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示 わし $\mathsf{A_2}$ と直接結合した $\mathsf{2}$ つの $\mathsf{7}$ ェニル基、 $\mathsf{A_2}$

30

5 8

数)の存在下で異合して得られた耐度がアルケニ ル芸および/またはアルキニル基で散換された樹 一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂 フェニレンエーテル)がアルケニル魅むよび/ま たはアルキニル単で関数された供服、 2,6・ジメ チルフェノールをロ 十 H)』(Mは1~6の粒 の耳存皮としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4 -你を挙げることができる。

製造する方法としては、特に財政されるものでは ないが、例えば特顯昭62 - 224146月、同224147月、 **一般式(I)のポリフェニレンエーテル樹脂を**

は臭煮またはヨウ素を表わし、R₅ . R₆ および Riは各々独立に水漿原子またはメチル基を表わ (式中、1は1~4の整数を示し、しは温素また す。)で扱わされるアルケニルハライドおよび/ または一般式

F-+ CH2-1 C=C-RB

は臭素またはヨウ煮を装わし、R8 は水煮原子ま たはメチル母またはエチル母を喪わす。)で喪わ されるアルキニルハライドで置換反応する工程よ り成る方法を挙げることができる。また第2の尉 (式中、Kは1~4の麹数を示し、Lは塩粉また **遊方法として、一般式**

(式中、mは1~6の헖敷、J" は次の一般式で **扱わされる単位を含むポリフェニレンエーテル値** 0. - + J. - H)

周269459号、周269460号に開示された方法を挙げ

すなわち、第1の方法として、一般式 ることができる。

Q + J-H)

(式中、Mは1~6の整数、Jは次の一般式で表 わされる単位からなるポリフェニレンエーテル質

佐性フェノール化合物の残基を扱わす。)で扱わ のとなるは哲語―徴式 (N -a) ~ (N -q) の多的 されるポリフェニレンエーテルを有機金属でメタ **mが1のときGは水発原子を扱わし、mが2以上 ル化する11段、および一般式**

(ここでRg, R₁₀, R₁₁およびR₁₂は各々独立 に水素原子、一般式

-+ CH2-+ C-CHRB

| Kは5~20の館敷、Kg は水漿原子、メチル結 で喪わされるアルケニル基を表わす。) またはエチル類)

なくとも一つは水煮以外であり、R1~R12は同 各ポリフェニレンエーテル額は同一でも異なっ tいてもよく、Rg · R₁₀, R₁₁およびR₁₂の少 **一でも異なっていてもよい。**

よび/または上記アルケニル塾(VI)で図換され ニル基配後ボリフェニレンエーテルのアルケニル 金属アミドで脱ハロゲン化水素させる工程より成 nが2以上のとき0"は前記一般式 (N -a) 〜 (V -d) の多官能性フェノール化合物の残基Qお た口を扱わす。)から実質的に構成されるアルケ **基の二型結合にハロゲンを付加させる工程および** またmが1のときQ"は水素原子を扱わし、 る方法を挙げることができる。

国体から高分子団体まで使用できるが、特に30℃。 n_{sp}/Cが 0.2~1.0 の範囲にあるものが良好に **一般式(I)の硬化性ポリフェニワンエーテル** 0.5 g/dlのクロロホルム溶液でמ定した粘度数 前間の分子最については特に制取されず、低分子

特朗平 4-88056(10)

テル樹脂組成物の (b)成分として用いられるトリ アリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリ ルシアヌレートとは、次の構造式で表される3官

CH2-CHCH2 N & CH2 CH-CH2

能性モノマーである。

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエー

以上50モル%以下の範囲である。ここで自う平均 本発明の樹脂組成物を得るにあったっては、一 数式 (1)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂 のアルケニル基および/またはアルキニル製の平 均度換率は 0.1モル%以上 100モル%以下の範囲 にあることが好ましく、より好適には 0.5モル% **顕後率とは、フェニル基の全モル数に対するアル** ケニル誓および/またはアルキニル基の全モル数 平均置換率が 0.1モル%を下まわると徴述するキ Pスティング法による成数性が低下したり、硬化 **数の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましく** ない。また 100モル%を超えると硬化核において の比として定義され、最大で 400モル%である。 非常に聞くなるのでやはり好ましくない。

ŝ

CH2 - CHCH2 0 NN 0CH2 CH-CH2

- 35 -

木兒明を実施する上にむいては、トリアリル イソシアヌレート (M) およびトリアリルシアヌ レート (VB) はそれぞれ草独で用いられるだけで なく、両者を任意の割合で混合して使用すること も可能である。

野母、ガラスピーズ、ガラス中空球などを挙げる ことができる。また蛭加剤としては、酸化防止剤 **供安定剂、臂燃剂、带氧防止剂、可塑刷、圆料、** 染料、物色剤などを配給することができる。 またこの樹脂和成物は、梭述するように熱等の 手段により架構反応を起こして硬化するが、その 限の温度を低くしたり架機反応を促進する目的で 警隊としてラジカル開始剤を含有させて使用して もよい。間始剤の好ましい母は、 (a)成分と (b) 成分の和 100国母都に対して 0.1~10国母節の範 **細であり、より好ましくは 0.1~5 毀損却の範囲** である。 開始別が 0.1屋母光末湖では硬化が十分 行なわれず、耐薬品性が不十分となるので好まし くない。逆に10重疊%を超えると、固弦組が操作 して終始特性を低下させたり脆い材料となるため **好ましくない。 ラシカル団始剤の代扱的な例を** 挙げると、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハ イドロバーオキサイド、2,5-ジメチルヘキリン・ 2.5-ジハイドロバーオキサイド、2.5-ジメチルー 2,5-ジ(1・ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、

カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、

通常の溶験プレンドまたは溶液混合の方法による。 留の性能を付与する目的で本来の性質を摂わない る。充填材は繊維状であっても粉末状であっても よく、ガラス戦権、アラミド戦権、カーボン供権 2~60頃母%の範囲が好遊である。 (b)成分が2 低下し、また硬化酸において非常に酷い材料とな るので好ましくない。さらには後で述べるキャス ティング法で成績したり、本発明の第3として述 この数、これらの成分の他にその阻泌に応じて所 範囲の母の充填材や核加剤を配合することができ 上記の2つの成分の配合割合は、両者の和を **襲隼として (a)成分が98~40盟屋%、 (p)成分が 豊国%未満では耐薬品性の改善が不十分であり好** ましくない。逆に60題因%を悩えると就配特性が べるように基材と複合化したりすると、驚くかつ **上記の (a). (b) 2つの成分より本発明の第1 表面のベたついた材料となるので好ましくない。** ボロン犠牲、セラミック機権、アスペスト磁権、 の樹脂組成物を得る方法は特に限定されないが、

上記の成分を追毀組合する原用いられる超媒としては、シクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエナンなどのハロゲン関級政化水業やベンビン、トルエン、キシレンなどのお密函政化水業などのとから超んだ単独または混合国際が挙げ

にアン・アルエン・ナーフ・4 にのからになるできたなどのうちから潜んだ単独または混合部爆が挙げ - 39 - 39 - 4発明の付け自然を優化させる方法は任意で 本発明の付け自然を優化させる方法は任意で あり、幾、光、粗子類等による方法を採用するこ

めり、熱、光、粗子器のによる方弦を採用することができる。 図路による場合特に限定するものではないが、出版は 100℃~330 ℃、より好ましくは 150℃~300 で、より呼ばれるにおばれる。また時間は 1分~5時間段 改、より好ましくは 1分~3時間である。この優代氏氏の四度は示差性を熱盤的や非外級級(以下「RL略符する)スペクトル弦により追踪することが可能である。

以上述べてきた本籍母の第1である際に性ポリフェーレンエーテル母四個成物の特徴をまとめると、まず期1にキャスティング姓による成数位に優れている点にある。通常のポリフェーレンエーテルでは研媒機性がほとんど間められないのに対し、本語母の母個組成等では平滑で表面にべたつきのないフィルムが得られ、取り扱いが知識であり、ある。第2の特徴は野類投資性に優れる点であり、超数状またはフィルム状でゲル化することなく及四国保存可能である。そして第3の特徴は、ガラ

られる。これらの邱肇中に遊りしたの分数させたりした上記の遊園の成物をキャンティング投によりした上記の遊園を成物をキャンティング投によりフィアム状に風影することができる。

アルキニル基の効果により、これらの官能基を持 たないポレフェニレンエーテルと比較してガラス 転移温度が約 120℃~約210 ℃と大旨低く、熱成 形に有利である。さらには本発明の前間組成物に またはトリアリルシアヌレートが可塑剤としての ての範囲となり、低磁においても顕著な流動性が このようなキャスティング法以外の風形方法 インシュクション成形、トランスファー成形、押 出成形、プレス成形等の方法が利用できる。加熱 溶脱の際の間度は、咳倒脂類成物のガラス転移温 度以上級化網站協度以下の範囲で遊ばれる。一般 式(I)で扱わされる硬化性ボリフェニレンエー テルの樹脂の锯台、アルケニル藝および/または おいては、トリアリルイソシアヌレートおよび/ 効果も発揮するため、ガラス転移温度は40~150 としては通常の加熱溶験による方法が挙げられ、 **脳められ、熱成形に一層有利となっている。**

- 40

ス転移温度が低く減動性に優れるため、熱成形が

次に本発用の第2である優化ポリフェニレンエーテル的協権気物について設用する。この優化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発用の第1として述べた優化性ポリフェニレンエーテル問題組成物を加熱等の方法により優化することによって切られるものである。

マトグラフのキャリヤーガスと共適で利用できる。

熱分解させる際の試料の形状としては、苺現性を

良くする目的で做的末化することが好ましい。

送のちしないしらしの気分解生成物が完全に分解

できればよく、特に限定されるものではないが、

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上

メデルシリコーン系の非価性カラムないしはこれと同程度の非優性を有するカラムが最も良好に使

用できる。カラムの形状としては充塡カラムであってもキャピラリーカラムであってもまりにうり

またカラム個度についても特に限定する趣旨はないが、室間付近から毎分10でないし20ですつ呼過

に接着は分類能が優れており良好に使用できる。

話性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロ

例えば不活性ガス雰囲気下、 590℃で4秒間加熱 すれば本分析を行うにあたっては十分である。不

熱分解条件は、特に限定するものではないが、

は優化ポリフェーンエーテル世級組成物がボリフェーンエーナルがよび、トリアリルインシアメレートがよび/非たはトリアリルシアメレートがの級の組成物を優化させたものであるということだつでては、超光ばIRスペクトルは、固体の3分解体型(な下NMRと略等する)スペクトルは、10分のなり、MAS)、熱分解ガスクロマトグラフィー等の分が非法により実施することができる。特に熱分解がスクロマトグラフィーは非常には砂な解析手段であり、ポリフェーレンエーテルを指いた整弦の硬化体との区別も独認に行える。

- 42 -

先の不勢式で計算される値が0.05未遊の場合には、

①~④の生成風に対する⑤の生成型が増大する。

トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート⑥の団が不足し、耐燥田住の及留がネー分となって必ましくない。逆に不苟其の箇が40を狙えると、認信な位が低下したり割いの箇が40を狙えると、認信な位が低下したり割い

本発明の第1として説明した優化性ポリフェニレンエーテル的脂組成物中のトリアリルイソシア

特開平 4-88026(13)

ヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート の占める割合が大きくなると、それに対応して

×

材料となるので好ましくない。

という国銀が託に成立する。ここで(1)~(5) はそれぞれ熱分解成分①~のに抗因する熱分解ガ スクロマトグラムのビーク面積を抜わす。上記の 熱分解生成物のうち①~④はポリフェニレンエー アルに超因する生成物であり、その生成磁像に ついては例えば、Journal of Applied Polymer Science 誌、数22巻、2891頁(1918)に詳細に報告 1

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられ る際分解の方法は、本発用の実施する上で特に限 定されるものではなく、加熱フィーメント帯、加 熱が弦、角周波線等加熱弦、レー・ケー加熱弦等が らゆる方法が利用できる。特に越風波線を削除法 (キュリーボイントパイロライザー) は非緒に出 強な加熱が可能であり、かつ時られる鑑度が正確 で可及性があるため本分がに超過である。

1

雑交イオン化理核出路(FID)であり、対銀分が終因(MS)と投続して熱分解GCMSとして利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ教教型IR(FT-IR)を検出路代

かに用いることもできる。 本知用の優化ポリフェニレンエーテル館屋組成 物の総強を解析する手法として限分解ガスクロマ トグラフィーと喰んで有効な方法は、クロロホル ム胎出物の解析である。本発用の優化ポリフェニ レンエーテル樹脂組成物は、クロロホルム非掛出 柱ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム指出 はポリフェニレンエーテル樹脂とかロロホルム ははポリフェニレンエーテル樹脂単体が のっており、このうちクロロホルム胎出性ポリ フェニレンエーテル樹脂組成物とから 成っており、このうちクロロホルム は間は事より決定できる。ここで含うクロロホル ム樹出年とは、気優化ポリフェニレンエーテル樹 配組成物をクロロホルム中に23℃で12時間設置し て切られる値であり、転端配組成物のクロロホル

5 -

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱伝導度型検出器(TCD)と水

するのが分析時間が短縮できて有効である。

- 41 -

į

クロロホルム抽出略=

クロロホルム数値割の組む

クロロホルム浸透的の概さ

装硬化ポリフェニレンエーテル数階組成物の形状 クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01 題母光以上5型母光以下である。0.01単母光末斑 の慈合は、彼氏体が聞くなりがましくない。逆に 5.脂団%を超えるときは耐薬品性が不十分であり やほり好ましくない。 クロロホルムに被倒させる としては、クロロホルムの脱去しやすさを考慮し てフィルム状または粉末状が最も好ましい。

レンエーテル街路組成物中には、次の一般式(Ⅱ) クロロホルム抽出場の設定は、クロロホルム の代りに狙クロロホルムを用いて行うこともで きるが、この類合协出物の重クロロホルム溶液の NMRスペクトルを設定することにより、クロロ ホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニ の皮分およびその構造を知ることが可能である。

よしては、哲説の函りNMRスペクトが依が右的 レンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよ フェニレンエーテル樹脂組成物の構造確認の手段 ない。また一般式(1)で表わされるポリフェニ 第1斤示した (a)成分の硬化性ポリフェニレン エーテル樹脂の平均間幾略に一致するわりではな または2官後性フェノール化合物の残益について は、抽出物中に発露できてもよく確認できなくと も僻わない。これらのクロロホルム抽出性ポリ であるが、その中でも特に「H - NMRが有効で はなく、一般式(1)で表わされるポリフェニ ぴノまたはトリアリルシアヌレートの比挙は而む レンエーテルの平均配換率についても、本発明の い。さらに、 (a)成分中のC/ で扱わされる水祭 ある。またIRスペクトル法も利用できる。

フェニレンユーテル街路和成物の特徴をまとめる と、まず祭1は、その優れた耐機品性である。ト リアリルイソシアヌレートおよび/またはトリア リルシアヌレートを合まないボリフェニレンエー 以上述べてきた本発明の第2である硬化ポリ

特朗平 4-88056(13)

;

レートおよび/またはトリアリルシアヌレートが で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌ 含まれる。

(ここで、 R_1 ・ R_2 ・ R_3 および R_4 は各々独 立に水聚原子、前配のアルケニル基またはアルキ ニル基であり、 $R_1 \sim R_d$ の少なくとも1つは水 素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっ ていてもよい。)

ロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂剤 本発明におけるクロロホルム加出性ポリフェニ レンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べ た硬化性ポリフュニレンエーテル値脂粗成物のう ち級化過程において硬化反応に十分奇与できな かった成分が抽出されたものである。しかし駭ク 成物の組成は、必ずしももとの硬化性ポリフェニ レンエーテル樹脂粗成物の組成と一致するわけで

- 48

であり、ブリント基板等の材料として有用である。 (低級電車、低級電正接)が扱われていないこと さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリ のに対し、本発明の硬化ポリフェニレンエーテル フェニレンエーテル樹脂中のアルケニル塾やアル **キニル基および、トリアリルイソシアヌレートお** よびノまたはトリアリルシアヌレート中のアリル フィルム、シート、成形品が得られるという特徴 ナトのみの優化体が、トリクロロエチレン中たの **教器により扱しく邸題し、外限の変化が既だしい** 別路組成物は図じ処理を施しても厨費は小さく、 外観の変化も間められなかった。また第2の特徴 は、ボリフェニレンエーテルの殴れた緊縮特性 単の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂 ガス等の弱生物が生成せず、均一でボイドのない やポリイミド側図の様に締合反応に近因する木、 も有する。

次に本発明の第3である硬化性複合材料につい て説明する。この優化性複合材料は、本発明の第 1 として迷べた優化性ポリフェニレンエーテル値

明に用いられる基材としては、ロービングクロス、 脂粗成物と基材とからなる複合材料である。 本発 ペスト布、金属锚艏布およびその砲合成もしくは クロス、チョップドマット、サーフェシングマッ トなどの各種ガラス布;セラミック鍜棋布、アス ポリエステル雑館、アクリル犠棋、全芳香族ポリ アミド繊維などの合成職権から抑られる機和また 紙-ガラス蹬機能などの天然セルロース系布など は不模布:梅布、麻布、フェルトなどの天然観棋 が、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用 天然の無礙職権市:ポリビニルアルコール鐵箱、 布:カーボン糖銘布:クラフト粧、コットン粒、

餡粕成および樹脂風に関盤することも可能である。

本発明の第1の硬化性ポリフェニレンエーテル

本発明の硬化性複合材料に適した樹脂組成は、

时隔粗成物と同様、 (a)成分の硬化性ポリフェニ レンエーデル樹脂が98~40單畳%、 (b)成分のト リアリルイソシアヌレートおよび/またはトリア もよい。聞烙剤の好ましい倒は本発明の第1と

0.1 ~10風風幣、より好ましくは 0.1~5厘量的 である。阻陷盤の他に回めに応じて依当の光理な

本発明の硬化性複合材料における製材と樹脂成 分の配合比は特に限定されるものではないが、基 さらに好ましくは50~10質量%に対し、勧励成分

や該加剤を配合することもできる。

45~90型燈%、より卒ましくは10~80瓩倒%、

両様で、 (a)成分と (b)成分の和を基準として

街路の阻陥型がさらに第3の政分として配合して

リルシアヌレートが2~60度最%の割合であり、

含硬は必要に応じて複数回線り返すことも可能で

特別平 4-88056(14)

あり、またこの原組成や遺貨の異なる複数の超激 を用いて含因を繰り返し、品段的に希望とする例

> 単独または遺合語媒に商用させ、私材に合設させ (ディッピング)または逆布によって行なわれる。 本発明の第1に示した硬化性ポリフェニレン エーテル樹脂組成物と上記の基材を複合化する方 枯としては、跂樹脂組成物を前述のハロゲン関換 **贷化水素や芳香煎飲化水素などのうちから選んだ** た彼乾燥する方法がとられる。会段は通常段後

基材が5鹿鼠%より少なくなると複合材料の硬化 が90国団%より多くなると複合材料の階気特性が 敬の寸法安定性や強度が不十分であり、また基切 を95~10重量%、より好ましくは90~20度量%、 さらに好ましくは80~30쩝囵%とするのがよい。 劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第3である硬化性複合 り扱い性の良さであり、第2に貯蔵安定性であり、 性ポリフェニレンエーテル樹脂粕成物の特徴がそ のままあてはまる。すなわち、その別1の特徴は 優れた成蹊位、表面の平衡性、パたつぎの無い収 材料の特徴としては、本発明の第1で述べた硬化 第3に優れた際政形性である。

次に本発明の第4である硬化複合材料について 時明する。この硬化複合材料は、本発明の第2と して述べた硬化ポリフェニレンエーテル敏励組成 物と異材とから成る複合材料であり、特に限定す るものではないが、本発明の第3の硬化性複合材 料を加熱等の方法により硬化することによって抑 ることができる。例えば鉄硬化性複合材料を複数

枚頭ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめ ると同時に熱硬化を行い、所盆の厚みの硬化複合 材料を得ることができる。積層に隠して、本発明 の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテ ル樹脂粗成物をフィルム状に既形したものを上述 の硬化性複合材料と組み合わせて用いてもよい。 また一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性額 合材料および/または硬化性ポリフェニレンエー テル樹脂粗成物を組み合わせて新たな圏構成の観 化複合材料を得ることも可能である。

荷爾成形と吸化は、通常熱プレス等を用い何時 に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ い。すなわち、あらかじめ耐腐成形して得た未受 化あるいは半瞬化の複合材料を、熱処理または別 の方法で処理することによって硬化させることが 氏力 0.1~1000kg/dg、時間1分~5時間の範囲 より好ましくは、個度 150~300 ℃、圧力1~ 200 43/44、時間1分~3時間の範囲で行えばよ できる。成形および硬化は、温度 100~350 ℃、

5

基材との複合材料であるので、本発明の第2で設 の特徴をそのまま当てはめることができる。すな わち、本発明の硬化物合材料の樹脂成分は、クロ ロホルム非抽出性ポリフェニレンエーデル樹脂と クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル値値 組成物とから成る硬化ポリフェニレンエーテル物 簡相成物であり、駁殴化ポリフェニレンエーテル 本発明の硬化複合材料は、本発明の第2として **高べた配化ポリフェニアンエーテル航船組成物と** 明した数硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

ひ扱クロロホルム袖出性ポリフェニレンエーテル 低度組成物が次の一般式(Ⅱ)で表わされる単位 および、トリアリルインシアヌレートおよび/ま たはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴と

(ここで、 R_1 ・ R_2 ・ R_3 および R_4 は各々教 Λ 塁であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素 以外であり、かつ $R_1 \sim R_\delta$ は同一でも異なって 立に水煮原子、前配のアルケニル益又はアルキニ いてもよい。)

処分解ガスクロマトグラフィーによる分析の方 **名やクロロホルム抽出色ポリフェニレンエーテル** 樹間組成物の解析手法等については、本発明の第 2の頃で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第4である硬化複合材 料の特徴としては、本発明の第2で述べた礎化ポ

れら①~⑤のピーク回復比が次の不等式を潜たし る分析で、①2-メチルフェノール、②2.6-ジメ アヌレートが熱分解生成物として生成し、かつこ 問題組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによ チルフェノール、@2,4-シメチルフェノール、@ 2.4.6-トリメチルフュノール、およびのトリアリ **カイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシ**

100 5 40

ここで(1), (2), (3), (4) および (5) はそれぞれ熱分解成分団, ②, ⑤, ⑥およ いのに応因する熱分解ガスクロマトグラムのピー

かつ験硬化複合材料をクロロホルムにより23℃で ム抽出性ポリンュニレンエーテル樹脂組成物の鏝 が核硬化ポリフェニレンエーテル樹脂和成物を基 降として0.01質量%以上.5型畳%以下であり、か 12時間処理することによって待られるクロロホル ク面積を表わす。)

寸弦安定性(X-Yおよび2方向)にも優れてい 硬化複合材料はハンダ耐熱性に関れており、 260 **でのハンダ浴の上で120秒昭加熱を続けても何ら** た。これらの特徴はいずれも、この硬化複合材料 がプリント型板材料、特に多層板の材料として有 リフェニレンエーテル系樹脂組成物の特徴がその ままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は優 れた函数品性であり、第2の特徴は優れた誤館特 柱であり、第3に均一でボイドのない成形品が辞 られるという点である。これに加えて、本発明の 外限の変化は弱められなかった。また機械強度と **刊に使用できることを示している。**

最後に本発明の第5である積階体について説明 する。この積額体は、本発明の第4として上で設 明した硬化複合体と金属箔とから成る積圏体であ アルミニウム語等が挙げられる。その厚みは特に 吸定されないが、5~200 μπ、より好ましくは る。本発明に用いられる金属俗としては、網絡、 5~100 4mの範囲である。

本発明の破闘体を得る方法は、特に限定される

時に熱硬化を行うことによって得ることができる。 合わせ、加熱加圧下に各層間を接替せしめると同 ものではないが、例えば本発明類3の硬化性複合 この際金属伯は、麥爾に敬りつけることもできる し、中間騒として用いることもできる。また本発 明の第1として述べた優化性ポリフェニレンエー テル樹脂制成物をフィルム状に騒形したものを上 あるいは積層体と金属箱を上記硬化性ポリフェニ レンエーテル樹脂和成物や硬化性複合材料を介し もできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリ 透の硬化性複合材料と組合わせて用いてもよい。 て樹磨し、新たな閣僚成の横閣体を努ることも可 惟である。 金属箔の接着には接籍剤を用いること **ル聚、フェノール系、シアノアクリレート系勢が** さらには、一度接着硬化させた積層体どうし、 挙げられるが、特にこれらに限定されない。

い。すなわち、あらかじめ循圏成形として得た末 樹磨成形と硬化は、適常配プレス等を用い回時 に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ

明第4の硬化複合体の特徴がそのまま当てはまる。 すなわち、その特徴の第1は優れた耐薬品性であ 以上述べてきた本発明の第5である函数体の特 **ニレンエーテル樹脂組成物の特徴および上記本発** 徴としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェ り、第2は優れた黙酷特性であり、第3は均一で 第4にハンダ耐熱性、機械造度、寸法安定性が挙 げられる。これらに加えて、本発明の積層体は金 異語との接着性にも優れていた。以上の特徴はい ずれも、この積層体がプリント異板材料、特に多 爾板の材料として有利に使用できることを示して ボイドのない威形暗が節のたるといり点かめり、

(実施の例)

以下、本発明を一層明確にするために実施例を 挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施 倒に既にするものではない。

実施倒1~3

一般式 (I)に示した硬化性ポリフェニレン 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

圧力 0.1~1000㎏/c4、時間1分~5時間の範囲、 硬化あるいは半硬化の積層体を、熱処理または別 の方法で処理することによって硬化させることが より好ましくは、嶺度 150~300 で、圧力1~ 500 kg/cm/、時間1分~3時間の範囲で行えばよ できる。成形および硬化は、温度 100~350 C、 特別平 4-88056(16)

比は特に限定されるものではないが、異材5~90 ましくは20~10単個%に対し、妨配成分を95~10 風盤%、より好ましくは10~80類風%、さらに好 本発明の積層体における基材と樹脂成分の配合 重盘%、より好ましくは90~20重量%、さらに好 ましくは80~30壁昼%とするのがよい。 基材がち 不十分であり、また墓材が90頭鼠%より多くなる %より少なくなると貧陋体の寸法安定性や強度が と段階体の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の憤鶥体は、本発明の第4として述べた 倭化複合材料と金属箔とから成る積圏体であるの で、その特徴および分析方法は本発明の第4の項 で述べた通りである。

エーテル樹脂の代表的な例として、表1に示すよ うなアルケニル基団後ポリフェニレンエーテルを 合成した。合成法はいずれも同様であるが、代表 因として実施倒しについて説明する。 30℃. 0.5g/dlのクロロホルム溶液で固定し 390 よを加えて監索雰囲気下、40℃で1時間反応 加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。最後に た粘度数か Sp/Cが0.60であるポリ (2,6-シメチ ル・1,4-フェニレンエーテル)(以下PPE・1 と略称する。) 350gをテトラヒドロフラン (以 ポリマーを折出させた。雄逸とメタノール発浄を 下丁HFと略称する。) 7.09 に溶解させ、n -プチルリチウム(1.5モルノ!、ヘキサン溶液) 古せた。続いて1-ヘプテニルプロマイド46世を 5回線り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、 木 2.81 とメタノール 2.81 の混合溶液を加え、 白色粉末状のアリル基質換PPE - 1を切た。

ロロホルム浴液で潮淀した粘度数カ_{SP}/Cは0.58 ¹H - NMRにより求めたヘプテニル基の平均置 機挙は10%であった。また30℃。 0.5g/dlのク

;

体関平 4-88056(11)

要化ポリフェニレンエーテル側脂制成物 **実筋例2,3についても、n・ブチルリチウム**

ル樹脂組成物を得た。いずれの実施例についても 上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚 で自然圧結し、 540℃で30分間保持被、治却して フィルムのガラス転移間度が低く流動性に優れて いたため、プレス成形は容易であった。得られた シート状硬化物の物性を表2にまとめた。各物性 **盟ね合わせ、英空ブレスにより室留から 240℃ま** 早さむ 1 癖のシート状態化ポリフェニレンエーテ

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル

ロロホルム中に23℃で12時間漫潰して、その前後 シートの一部をヤスリで削って做粉末化し、ク の騒みから次式に従って求めた。

レンエーテル萄脂和成物値= クロロホルム 一 没造後 現場的の重さ の重さ クロロホルム抽出性ポリフェニ

以上のフィルムは、童母で3ヶ月間放置しても

ゲル化は起こらず、長期保存性にも優れたもので

クロロホルム設備前の題さ

6 4

熱分解ガスクロマトグラフィーの認定条件は次の シート状態化物の複節状を懸分解ガスクロマト 2. フェノール類とTAICの熱分解生成比 グラフィーで分析することにより求めた。 通りである。

日本分析工祭 キュリーボイントパイロ (配分解数值)

5 4 √5 JHP-3S ヒューレットバッカード 5890A 590°C. 479 オープン語版 300℃ (ガスクロマトグラフ) 机分路条件

カラム 歯 仮 50でより10で/分で昇極 0.25ml.0.×30m 」 8 ₩ 社 108-1 キャリヤーガス He 1 5 A

ガスクロマトグラムのピークの阿定は、市販の 試験を模様として用い、保持時間、質量スペクト **ルおよびドT・IRスペクトルを比較することに** FID 数田

-537

の適定は次に述べる方弦により行った。

扱っに示した組成で樹脂組成物を問題した。実

歯倒1を倒にとってその方法を脱明する。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂粗成物

ンエーテルを合成した。

と1-ヘブテニルプロマイドの母を変えることに よりアリル袋の平均配換等の異なるボリフェニレ 平均膛機率10%のアリル基置換PPE-1 5.4

8、トリアリガインシアヌレート (以下TA1C **と略称する。) 0.6g、固始廃として2,5-ジメチ** 3 (日本笹ि路製パーヘキシン528) 0.18g & ト

リクロロエチレン 120点に溶解して23℃にてキャ スティング技により成扱した。このフィルムの序 みは杓 100μmで、表面の平滑性に優れ、ベたつ

きのないものであった。

D・2,5-ジ(t・ブチルパーオキシ)ヘキシン・

使陪乱成物配

フェノール類とTAICの熱分解生成比は次式 に扱って監督した。 により行った。

フェノール難とTAICの熱分解生成比ー

(2)

(式中、〔1〕は2‐メチルフェノールの、〔2〕 は2,6-シメチルフェノールの、(3)は2,4-シメ チルフュノールの、(4)は2,4.6-トリメチル 100 × 100 (1) + (2) + (3) + (4)

フェノールの、(5)はTAICのそれぞれピー ク面積を表わす。)

示教走査監査計(DSC)により求めた。 4、低トリクロロエチレン体 3. ガラス転移温度

ロロエチフン中で5分割後終り、吸り払うたかの シート状版化物を約15編角に切り出し、トリク 5分数の蝦糧増加を次式から求めた。また外観の 数化を自視により観察した。

亚鱼物加一

救婦後の難さっ救婦前の題さ

同時に1700cm⁻¹にTAICに起因するカルボニ

ル型の吸収が確認された。

ν asO − C (1190 cm -1)

特開平 4-88026(18)

次に銀化物の数勢未や磨り口ロホルム (CDC13)中代23℃で12時間接頭し、クロロ ホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 を抽出した。この難クロロホルム溶液をNMR

数器部の型さ

×100(%)

1州2 で商定を行った。 5. 該粗串、就電正接

一方、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 の僻造を確認するため以下のような解析を行った。 まず徴勢末化した硬化体のFT-IR(拡散反射 フェニレンエーテル俗格の存在を確認した。その いずれの実態例についても耐トリクロロエチ 谷)を避定し、いずれの実施例についてもポリ レン性は良好であり、誘題特性に優れていた。 土政なピークの際属は次の通りでおった。

サンプル的に移し ¹H・NMRを設定したところ、

いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテ ル数と2種類の二重結合が確認された。このうち **一方の二重結合は、耐路組成物の原料として用い** た硬化性ポリフェニレンエーテル荷脂のアルケニ ル葉と化学シフトが 5.6~6.0ppmで→致した。も

> ν S, ν as, C H₃ , C H₂ (3027~2862cm⁻¹) VS C-C (1603cm-1)

う一方のご垂結合はTAICのアリル基であった。

比较例1~3

表1に示したように、比較例1ではPPE・1 をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例 2および3では、PPE - 1に寅施殿1と回じ方

> δ as C H₃ (1470 cm⁻¹) ðs CH3 (1381cm-¹)

6 7

50でと投更することにより成骸は可能となったが、 気みたが、いずれも粗かなひび戯れが多数でき フィルム状にはならなかった。乾燥器度を23℃→ 表面の平滑なフィルムは符られなかった。

このフィルムを用いて実施例1~3と同じ方法 で熱硬化と硬化物の物性調定を行った。結果を表 2 にまとめた。いずれの集合もヘブテニル基の効 果が無いかあるいは不十分なため、実施例と比較 して耐トリクロロエチレン性が思かった。

怯でヘブテニル基を 0.05% 導入したものを捐いた。

実施倒1~3と同じ方法で樹脂組成物の成職を

69

-538 -

; ;

; .

。 4 c c c 服 忠 岩 飯 3 顧 4....〇 米。 4 t 4 5 6 6 路 4 6 2 函 、 t 2 3×

新五审精	卑鄙親	ガベンキェロロセリイは			寛副移跡 たでは	フェノール類と	お出典 フルチロログ	類區小類	
		, 28	16	四世祖田		ω ο ι Α τ	PPE衛脂組成物量		
(ZHHT)	(SHHT)	3/16	12	(%)	(2)	出放坐解代点	(%)	(0.)	
1.0×10 ⁻³	2.6	0		7.41	525	er .o	8.2	240	「例敵実
8-01×0.1	9.5	0		11.2	550	02.0	5.1	240	S 隔離実
6-01×0.1	8.5	0		r.sr	502	15.0	1.1	240	5.隔酰実
8-01×0.1	8.5	×		8.02	210	0.25	0.5	540	L 数数31
£-01×0.1	2,6	×		£.et	212	15.0	1.5	240	比較到2
6-01×0.1	9 · S	×		S.81	503	7.1	2.2	240	比較倒3

表 2 硬化ホリフェニレンエーテル樹脂粗成物

- OL -

的知效	(%型) 陳納田	11) 独 即 DIAT	田 田 田	D 20 C	香 報園	百	₹	E d	O 리 [위 기 호		O 			•	
			344		(%)										
0				86.0	10			ĺ						I	- 関別実
0				95.0	12			ŀ						[2	開翻実
0	3	01	06	62.0	23	11:	<u>-</u> 41	د <i>د</i>			-	Н		1	阴弛寒
×				09.0	0			ŀ						. [化数别
×				65.0	60.0									7	B 数别
X	3	50	08	65.0	20.0						18	用效机			

表 インエーアンエーアルは田成物

90.0

12

15

9

(%)

军鼓置

퍇 퇇 Ø 3 d

ルニモア ハー!

音 ₩ Ħ 1. 数别 4

3 開勤実

2 開節実

4 限 敵 実

(0

Ö

퐢

ħ 7) 凾

ď

3と阿様にFT-IR(拡散反射法)および重ク また硬化物の構造を確認するために実施例1~

例として表3に示す1- ヘプテニル基盤換多官僚

ボフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の代表的な

の母格が確認できた。 $- 方 \, ^1$ H - NMRの選定か

比较例4.5

ーテル(実施例4と同じ方法で合成)を用いて実 施殿4~6と四じ操作を行った。しかしながらフ ィルムの製設性、硬化後の耐トリクロロエチレン テニルの平均国教事が0.05%のポリフェニレンエ 表3に示したように、比較例4として1-ヘブ

また実簡例5として、実施例6においてプレス **あられた硬化物は、クロロホルム抽出性ポリフェ** ニワンエーデル質腔循成物配がO S いあったが、 条件 320℃、2時間に嵌えて熱硬化を行った。 性共に良くなかった。

> である。原化物の物性調定も実施例1~3と同じ 方法に従った。結果を喪4にまとめた。いずれも アレスの成形性はきわめて良好であり、値化後の 材トリクロロエチレン性との誘電特性も優れた値

上で智製したフォルムを用い、実施殴1~3と 回じ方法でプレスした。 硬化条件は 200℃×30分

優化ポリフュニレンエーテル樹脂組成物

れたものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル制度組成物

65.0

0.34

18.0

98.0

u 2b√c

09

566

强化体

ε

ロロホルム岩出物の「H-NMR外盤所した。

らはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と FT-IRの選定からはポリフェニレンエーテル 固じ衛造およびTAICが確認された。

フェニレンエーテル街路とTAICおよび間始剤

表3に示したようにプロパルギル基置換ポリ 優化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

として日本抽路像製パーヘキシン25日を用い、実 簡例1~3と全く同じ方法で製膜を行った。いず れもべたつぎのない、牧団の平滑なフィルムが得

られた。またこれらのフィルムは、蛭盗で3ヶ月 間放置してもグル化は超こらず、長時保存性に優

X

0

0

0

数關效

ς

腐铅酮

(%量量) 效

07

TAIC

租 騆 岗

非常に陥く実用に耐えうるものではなかった。

- 73

-541-

_0t × 0.1

-01 × 0 .S

_01×3.1 5-01×3.1

(ZHHL)

数五路税

9.5

9.5

9.5

(ZHHL)

串雷豬

×

0

0

0

, **X**

16

おくりもエロロケいく役

0.25

 Π

9.01

11.0

(%)

山智量重

204

203

506

812

(a)

カ島移跡 たそれ

優化ポリフェニレンエーテル 問題相成物

5.9

3.6

8.8

3.1

(%)

PPE樹脂組成物量

1

b

116

6.0

0.4

1.4

1.5

0 i ٧

出海主羅代恩

G ų 御 4 ų Ģ Ø 꺯 Ŗ

9 2

ワンエーテル)などの過程以く用いられているボ リフュニレンエーテルでは、溶媒成散性がほとん 本発用の第1である硬化性ポリフェニレンエー テル鐵陽組成物の特長をまとめると、まず第1に キャスティング法による成膜性に優れている点で める。例えばポリ(5,6・ジメチル・1,4 - フェニ ど無いために、トリアリルインシアヌレートおよ ぴノまたはトリアリルシアヌレートと避合しても 強度のある表面の平滑なフィルムを得ることはで ル基および/またはアルキニル基で齧換されたポ リフェニレンエーテルでは、それ自体の成費性が きない。これに対し本発明に用いられるアルケニ 植めて優れているために本発局の樹脂組成物に用 ができた。 しかも表面のべたつぎが無く取り扱い いても強度、表面性に関れたフィルムを得ること に殴れる点であり、密徴またはフィルム状でゲル 性にも優れていた。次に第2の特長は貯蔵安定性 化することなく製造にて3ヶ月間保存可能であっ た。 第3の結成は、ガラス転移指度が低く流動性 (発明の作用および効果)

レートおよび/またはトリアリルシアヌレート中 のアリル基の付加反応によって起こるため、エボ キシ樹脂やポリイミド樹脂の様に結合反応に起因 する木、ガス等の副生物が生成せず、均一でボイ ドのないフィルム、シート、成形品が符られると いう特長もある。

本発明の第3である硬化性複合材料の特長とし ては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニ レンエーテル樹脂粗成物の特長がそのままあては まる。すなわち、その第1の特長は優れた成骸性 **表面の平滑性、ペたつきの無い取り扱い性の良さ** であり、第2に貯蔵安定性であり、第3に優れた 数成形在いめる。 本発明の第4である硬化複合材料の特長として は、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレン エーテル耐磨粗成物の特長がそのままあてはまる。 すなわち、その第1の特長は優れた耐凝品性であ り、第2の特長は優れた誘躍特性であり、第3に **均一でボイドのない成形品が殴られるという点で**

に特に優れるため、煦成形が行いやすい点にある。 これはトリアリルイソシアヌレートおよび/また はトリアリルシアヌレートが可塑剤としての効果 を発揮するためであり、柏成を適取に進ぶことに よって80~160 じという低いガラス転移閻度が実 特開平 4-88056(24) 現できた。

ル殻脂組成物の特長は、第1斤政際品供に優れる 成である。これはトリアリルインシアメレートお ポリフュニレンエーテルに導入されたアルケニル 基および/またはアルキニル基の効果の両方の効 果によるものであり、両者のうちどちらか一方の 効果が欠けるとトリクロロエチレン中での煮溶に の特及はポリフェニレンエーテルの優れた認識特 本発明の第2である硬化ポリフェニレンエーラ より着しい彫刻や外観の変化が認められた。第2 性(低誘電等、低緊電正接)が掛われていないこ とである。また、本発明における硬化反応は、硬 化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアルケニル よび/またはトリアリルシアヌレートの必収と、

ハンダ耐熱性に優れており、 260℃のハンダ路の 11

上で 120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は 點められなかった。また機械強度と寸弦安定性

塾やアルキニル塾および、トリアリルイソシアヌ

最後に本発明の第5である積圏体の特長として は、本銘風の驚2で述べた眼化ボリフェニフン の硬化複合体の特異がそのままあてはまる。すな にハンダ副熱性、機械強度、寸法安定性が挙げら エーテル樹脂組成物の特長および上記本発明第4 わち、その特長の第1は優れた耐薬品性であり、 第2は優れた誘電特性であり、第3は均一でポイ ドのない成形品が得られるという点であり、第4 れる。これらに加えて、本発明の積層体は金銭箔 (X-Yおよび2方向)にも優れていた。

できることを示している。特に、成数性、成形性、 町が低熱電率プリント基板材料として有利に使用 以上述べてきた本発明の符長はいずれも、本発 2方向の寸法安定性に関れるので、フレキシブル 塾板、明出成形による三次元プリント塾板、片面 または両面制張積配板、多路基板用プリプレグ容

との接替性にも優れていた。

-244

7 9

•

-543-

比较别々

3 段酰実

B関勘実

4 晩齢実

200

500

500

500

(0.)

短化温度

ある。これに加えて、本発明の硬化複合材料は

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体対止材料、筋理放送用アンテナ基は、VLSI用熱模製、電子レンジ用材料、関熱性接対剤等が挙げられる。

特許出頭人 超化成工業條式会社

代理 人 弁理士 野崎 陝也

- 080

--545--